

10/512410

10 Rec'd PCT/PTC 25 06/2004

PCT/JP03/05210

X  
3

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

23.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月25日

REC'D 20 JUN 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-123510

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-123510]

出願人

Applicant(s):

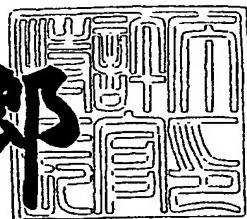
旭化成株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041466

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 X14-416  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08J 5/18  
 【発明の名称】 熱収縮性フィルム  
 【請求項の数】 3  
 【発明者】  
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式  
会社内  
 【氏名】 星 進  
 【発明者】  
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式  
会社内  
 【氏名】 毛利 政博  
 【特許出願人】  
 【識別番号】 000000033  
 【氏名又は名称】 旭化成株式会社  
 【代理人】  
 【識別番号】 100094709  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 加々美 紀雄  
 【選任した代理人】  
 【識別番号】 100116713  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 酒井 正己  
 【選任した代理人】  
 【識別番号】 100117145  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 小松 純

特2002-123510

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热収縮性フィルム

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ビニル芳香族炭化水素と共にジエンとの重量比が65/35~85/15であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が10~80重量%で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000~30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と3500~150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素ブロックの45~80重量%が分子量3500以下であるブロック共重合体を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が10~60%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm<sup>2</sup>である熱収縮性フィルム。

## 【請求項2】

ビニル芳香族炭化水素と共にジエンとの重量比が65/35~85/15であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が10~80重量%で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000~30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と3500~150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素ブロックの45~80重量%が分子量3500以下であるブロック共重合体(I)と、スチレン系樹脂(II)とからなり、(I)と(II)の重量比が99/1~20/80であるブロック共重合体組成物を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が10~60%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm<sup>2</sup>である熱収縮性フィルム。

## 【請求項3】

請求項1または請求項2に記載のブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000~15000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000~100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する熱収縮性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。とりわけビニル芳香族炭化水素と共にジエンからなるブロック共重合体樹脂を用いた熱収縮性フィルムは、従来使用されている塩化ビニル樹脂の残留モノマーや可塑剤の残留及び焼却時の塩化水素の発生の問題もないため、食品包装やキャップシール、ラベル等に利用されている。熱収縮性フィルムに必要な特性として自然収縮性、低温収縮性、透明性、機械強度、包装機械適性等の要求がある。

## 【0003】

これまで、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るため種々の検討がなされてきた。例えば特開昭57-34921号公報には熱収縮性を改良するため、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を融点範囲内で余熱した後、延伸して熱収縮フィルムの製造方法が、特開昭58-108112号公報には収縮特性を改良するため、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の2軸延伸フィルムに特定の配向緩和応力を保持させたスチレン系樹脂収縮フィルムが、特開昭59-221348号公報には機械特性、光学特性、延伸特性及び耐クラック特性等に優れる組成物を得るため、脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体含有量が5~80重量%で、ピカット軟化点が90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共にジエンのブロックからなる共重合体との組成物が記載されている。

## 【0004】

特開昭60-224520号公報には収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮

性フィルムを得るために、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンからなるブロック共重合体のセグメントに特定の  $T_g$  を有する熱収縮性フィルムが、特開昭60-24522号公報には収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るために、特定構造のビニル芳香族炭化水素と共にジエンからなるブロック共重合体の組成物からなる熱収縮性フィルムが、特開昭61-25819号公報には低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れる収縮フィルムを得るために、ビニル芳香族炭化水素含有量が95~20重量%で、ピカット軟化点が90°Cを超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共にジエンのブロックからなる共重合体との組成物を延伸した低温収縮性フィルムが記載されている。

## 【0005】

特開平4-52129号公報には室温での自然収縮性を改良するため、スチレン系炭化水素と共にジエン炭化水素からなるブロック共重合体とスチレン系炭化水素を含有した特定  $T_g$  のランダム共重合体の組成物からなるポリスチレン系熱収縮フィルムが、特開平5-104630号公報にはフィルムの経時安定性と耐衝撃性に優れた透明性熱収縮性フィルムを得るために、ピカット軟化点が105°Cを超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共にジエンのブロックからなる共重合体との組成物で、特定の熱収縮力を特徴とする熱収縮性硬質フィルムが記載されている。

## 【0006】

特開平6-220278号公報には透明性、剛性及び低温面衝撃性をバランスさせた組成物を得るために、特定構造と分子量分布を有するビニル芳香族炭化水素と共にジエンのブロックからなる共重合体とビニル芳香族炭化水素-(メタ)アクリル酸エステル共重合体樹脂との組成物が、特開平7-216187号公報には透明性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得るために、特定構造のビニル芳香族炭化水素ブロックビニル芳香族炭化水素と共にジエンの共重合体ブロックを有するブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素-(メタ)アクリル酸エステルの共重合体を含有する透明高強度樹脂組成物が記載されている。

## 【0007】

しかしながら、これらのビニル芳香族炭化水素と共にジエンからなるブロック共重合体又は該ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体の組成物は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性のバランスが十分ではなく、これらの文献にはそれらを改良する方法に關して開示されておらず、依然として市場での問題点が指摘されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れた熱収縮性フィルムの提供を目的とする。

## 【0009】

## 【発明が解決する課題】

即ち、本発明は、①ビニル芳香族炭化水素と共にジエンとの重量比が65/35~85/15であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が10~80重量%で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000~30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000~150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素ブロックの45~80重量%が分子量35000以下であるブロック共重合体を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が10~60%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm<sup>2</sup>である熱収縮性フィルム、

## 【0010】

①ビニル芳香族炭化水素と共にジエンとの重量比が65/35~85/15であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が10~80重量%で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000~30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000~150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素ブロックの45~80重量%が分子量35000以下であるブロック共重合体(I)と、スチレン系樹脂(II)とからなり、(I)と(II)の重量比が99/1~20/80であるブロック共重合体組成物を延伸してなり、延伸方

向における65℃の熱収縮率が10~60%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm<sup>2</sup>である熱収縮性フィルム。

## 【0011】

③①と②のブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000~15000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000~100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する熱収縮性フィルムに関する。

## 【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比は65/35~85/15、好ましくは70/30~80/20である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が65/35以上では剛性が優れ、85/15以下では耐衝撃性が向上する。該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は10~80重量%、好ましくは15~75重量%である。ブロック率が10重量%以上では温水融着性に優れ、80重量%以下で低温収縮性が優れる。

## 【0013】

該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率の測定は、ブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法)により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分(但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている)を用いて、次の式から求めた値を云う。

## 【0014】

ブロック率(重量%) = (ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量/ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量) × 100

該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量

は、5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、好ましくは5000～15000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、更に好ましくは7000～13000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と40000～80000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する。ビニル芳香族炭化水素のブロック分子量が5000～30000の範囲と35000～150000の範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有することで、自然収縮性と低温収縮性に優れる。該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの45～80重量%、好ましくは50～75重量%が分子量35000以下である。ビニル芳香族炭化水素ブロックの45～80重量%が分子量35000以下の場合は自然収縮性と低温収縮性に優れる。

#### 【0015】

該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量は、ブロック率の定量に用いたものと同一成分のものをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）で、分子量を特定するものである。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）用の单分散ポリスチレンをG P Cにより、そのピークカウント数と单分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を作成し、常法（例えば「ゲルクロマトグラフィー＜基礎編＞」講談社発行）に従って算出する。ピーク分子量は、G P C曲線から求めることができ、分子量35000以下の量はG P C曲線の面積比から求めることができる。

#### 【0016】

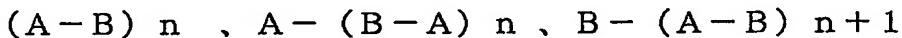
本発明に使用するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、テーパー（漸減）状に分布していてもよい。また、該重合体ブロック部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分が複数個共存してもよい。ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量と分子量35000以下の量は、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによってコントロールすることができる。

## 【0017】

具体的な方法としては、(イ) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は(ロ) 極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。ビニル芳香族炭化水素と共に役ジエンの共重合体部分の共役ジエン重合体のミクロ構造は、極性化合物等を所定量添加することによって調整することができる。

## 【0018】

本発明で使用するブロック共重合体のポリマー構造は一般式、



(上式において、nは1以上の整数、一般的には1～5である。)で表される線状ブロック共重合体、或いは一般式、



(上式において、セグメントAはビニル芳香族炭化水素単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共に役ジエンからなる共重合体、セグメントBは共役ジエン単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共に役ジエンからなる共重合体で、セグメントAとセグメントBのビニル芳香族炭化水素と共に役ジエンとの重量比はセグメントA>セグメントB(但しセグメントAがビニル芳香族炭化水素単独重合体である場合を除く)である。

## 【0019】

セグメントAとセグメントBの好ましいビニル芳香族炭化水素含有量((ビニル芳香族炭化水素／(ビニル芳香族炭化水素+共役ジエン))×100)の差は5重量%以上である。Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1,3ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、エポキシ化大豆油等のカップリ

ング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。k 及び mは1～5の整数である。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっていても良い。)で表されるラジアルブロック共重合体、或いはこれらのブロック共重合体の任意のポリマー構造の混合物が使用できる。これらのブロック共重合体の好ましい数平均分子量は50000～500000の範囲、好ましくは70000～300000の範囲であり、分子量が異なる複数のブロック共重合体の混合物であっても良い。ブロック共重合体の好ましいメルトフローインデックス（JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg）は成形加工性の点から、0.1～5.0g/10min、更に好ましくは1～2.0g/10minである。分子量とメルトフローインデックスは重合に使用する触媒量により任意に調整できる。

#### 【0020】

本発明で使用するブロック共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得ることができる。

本発明に用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。

#### 【0021】

これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。本発明に使用するブロック共重合体において、共役ジエンとして、ブタジエンとイソプレンを併用すると、熱成形・加工等におけるゲル生成の少ない組成物を得ることができる。ブタジエンとイソプレンの重量比は、3/97～90/10、好ましくは5/95～

85/15、更に好ましくは10/90~80/20である。

【0022】

炭化水素溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0023】

有機リチウム化合物は、分子中に一個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物である。これらの具体例としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0024】

本発明で使用するブロック共重合体を製造する際の重合温度は一般的に-10°C~150°C、好ましくは40°C~120°Cである。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は10時間以内であり、特に好適には0.5~5時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに充分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

【0025】

本発明で使用するスチレン系樹脂は非ゴム変性スチレン系重合体及び透明性を損なわない範囲でゴム変性スチレン系重合体を用いても良い。非ゴム変性スチレン系重合体は、ポリスチレン、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられるが特に好ましいものはポリスチ

レン及びスチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体である。これらは単独で、又は2種以上の混合物として使用できる。

ゴム変性スチレン系重合体は、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合ゴムなどのゴムの存在下で、前記のスチレン系单量体あるいはスチレン系单量体と共に重合可能な单量体を重合させたものである。好適なゴム変性スチレン系重合体は、ゴム変性スチレンである。

#### 【0026】

本発明に使用するブロック共重合体(I)とスチレン系樹脂(II)の重量比は99/1~20/80、好ましくは95/5~25/7.5、更に好ましくは90/10~30/70である。ブロック共重合体(I)とスチレン系樹脂(II)の重量比が本発明の範囲内にあっては、耐衝撃性及び剛性のバランスが良好であり、少量のゴム変性ポリスチレン添加することでフィルムに耐ブロッキング性を付与する効果を有する。

#### 【0027】

本発明に使用するブロック共重合体には安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部、更に好ましくは0.1~2重量部添加することによって、ゲル抑制効果を得ることができる。安定剤が0.05重量部未満ではゲルを抑制する効果がなく、3重量部を超えて添加しても本発明以上のゲル抑制効果に寄与しない。

#### 【0028】

本発明に使用するブロック共重合体にはn-オクタデシル3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリ

ノ) -1, 3, 5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種を(I)と(II)の合計100重量部に対して0.05~3重量部、トリス-(ノニルフェニル)フォスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサオスフェフィン-6-イル]オキシ]-N, N-ビス[2-[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサオスフェフィン-6-イル]オキシ]-エチル]-エタンアミン、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト等の有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部添加することができる。

## 【0029】

本発明で使用するブロック共重合体には、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加することができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素含有量が10~50重量%のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマーやスチレン・アクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート等であり、これらの重合体を1~95重量%、好ましくは3~90重量%添加することができる。好適な添加剤としては、クマロン-1インデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。又各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帶電防止剤、滑剤等も添加できる。

## 【0030】

尚、ブロッキング防止剤、帶電防止剤、滑剤としては、例えば脂肪酸アマイド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル等、又紫外線吸収剤としては、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 5-ビス-[5'-t-ブチルベンゾオキサゾリル-(2)]チオフェン等、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物が

使用できる。これらは、一般的に0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の範囲で用いられる。

### 【0031】

本発明の熱収縮性1軸又は2軸延伸フィルムは、ブロック共重合体を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に150~250℃、好ましくは170~220℃で押出成形し、得られた未延伸物を実質的に1軸延伸又は2軸延伸する。例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれ同時に、或いは別々に延伸する。

### 【0032】

本発明においては、延伸温度60~110℃、好ましくは80~100℃で、縦方向及び/又は横方向に延伸倍率1.5~8倍、好ましくは2~6倍に延伸するのが好ましい。延伸温度が60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、110℃を超える場合は収縮特性の良好な物が得難い。延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮包装用として好ましくなく、又8倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なっていてもよい。

### 【0033】

1軸延伸又は2軸延伸の熱収縮性フィルムは、次いで必要に応じて60~105℃、好ましくは80~95℃で短時間、例えば3~60秒間、好ましくは10~40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。このようにして得られた熱収縮性のフィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における65℃の熱収縮率

が10~60%、好ましくは15~55%でなければならない。延伸方向における熱収縮率が10%未満の場合は収縮特性が悪いため収縮包装工程において該工程を高温かつ均一に調整したり、長時間加熱する必要があり、高温で変色や変質を生じるような様な物品の包装が不可能となったり収縮包装処理能力が低下するため好ましくなく、60%を超えるとフィルムの自然収縮率が大きくなるため好ましくない。

## 【0034】

尚、本発明において65℃の熱収縮率は低温収縮性の尺度であり、1軸延伸又は2軸延伸フィルムを65℃の熱水、シリコーンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。更に、本発明の1軸延伸または2軸延伸フィルムは、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1000~25000Kg/cm<sup>2</sup>であることが熱収縮包装材として必要である。延伸方向における引張弾性率が7000Kg/cm<sup>2</sup>未満の場合は収縮包装工程においてヘタリを生じ正常な包装ができず好ましくなく、30000Kg/cm<sup>2</sup>を超えるとフィルムの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

## 【0035】

本発明の1軸延伸又は2軸延伸フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために130~300℃、好ましくは150~250℃の温度で数秒から数分、好ましくは1~60秒加熱して熱収縮させることができる。

本発明の熱収縮性フィルムは少なくとも3層構造を有する多層積層体であっても良い。多層積層体としての使用形態は、例えば特公平3-5306号公報に開示されている形態が具体例として挙げられる。本発明のブロック共重合体は中間層及び両外層に用いても良いが、好ましくは中間層に使用することである。好ましい多層フィルムの形態は本発明のブロック共重合体を中間層とし、両外層にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体（内層成分とは異なり、必要に応じて汎用ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレンを0.1~20重量%添加しても良い）から形成される。多層フィルムの厚さは20~200

$0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ で、内層と両表層との厚みの割合は $5/9$   
 $5/45/55$ 、好ましくは $10/90/35/65$ である。

## 【0036】

本発明の熱収縮性フィルムは、従来の塩化ビニル樹脂系のものに比べ衛生上優れたものであり、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。取り分け、本発明の1軸延伸熱収縮性フィルムは低温収縮性、剛性及び自然収縮性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

## 【0037】

尚、本発明の熱収縮性フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS）、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

## 【0038】

尚、本発明の熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、

延伸方向と直交する方向における65℃の熱収縮率は20%未満、好ましくは10%以下である。従って、本発明において熱収縮性ラベル用として1軸延伸するとは、延伸方向における65℃の熱収縮率が10~60%で延伸方向と直交する方向の熱収縮率が20%未満になる様に延伸処理を施すことを云う。尚、本発明においてフィルムの厚さは一般的に10~300μm、好ましくは30~100μmの範囲に調整される。

#### 【0039】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。表1にブロック共重合体(I)、表2にスチレン系重合体(II)としてスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体及び汎用ポリスチレンを示した。ブロック共重合体(I)はシクロヘキサン溶媒中n-ブチルリチウムを触媒とし、テトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として、表1に示したスチレン含有量(重量%)、ブロック率(重量%)及びブロックスチレンの分子量を有するブロック共重合体(I)を製造した。スチレン含有量はスチレンとブタジエン(イソブレンが入る場合はイソブレンも含む)の添加量で、ブロック率はセグメントAとセグメントBのスチレン含有量で、ブロックスチレンの分子量はセグメントAとセグメントBのスチレン含有量、量比で調整した。ブロック共重合体A-1は次のように製造した。

#### 【0040】

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下で1,3-ブタジエン12.5重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.049重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部を添加し、75℃で15分間重合した。次にスチレン13.2重量部と1,3-ブタジエン1.5重量部を含むシクロヘキサン溶液を10分間連続的に添加して75℃で重合した後、5分間保持する工程を繰り返し5回行った。

#### 【0041】

次にスチレン14重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9

倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

ブロック共重合体A-2~5の製造についても、表1に示すスチレン含量、ブタジエン/イソプレン比率、ブロック率、ブロックスチレンのピーク分子量、ブロックスチレンの35000以下の量、となるように、A-1と同様の方法で製造した。

#### 【0042】

また、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体B-1は、攪拌器付き10Lオートクレーブに、スチレンとアクリル酸n-ブチルを表2に示す比率で5kg添加し、同時にエチルベンゼン0.3kgと、MFRを調整するため1,1ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを所定量仕込み、110~150°Cで2~10時間重合後、ペント押出機で未反応スチレン、アクリル酸n-ブチル、エチルベンゼンを回収して製造した。因みに、B-1のMFRは3.0であった

#### 【0043】

##### 【実施例1~5、比較例1、2】

熱収縮性フィルム性能の測定は、表3に示したブロック共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、汎用ポリスチレンの種類と量の組成物を40m押出機を用いて200°Cで厚さ0.25mmのシート状に成形し、その後5倍にテンターで横軸に1軸延伸して厚さ約60μmの熱収縮性フィルムを得た。この熱収縮性フィルムのフィルム性能を表4に示した。本発明の熱収縮性フィルムの性能は引張弾性率で表される剛性、65°C収縮率で表される低温収縮性、自然収縮性、パンクチャ-衝撃強度で表される耐衝撃性、温水融着性、Hazeで表される透明性に優れていることが分かる。尚、表3に示したシート、フィルム性能は下記の方法で行った。

#### 【0044】

(1) 引張弾性率: JIS K-6732に準拠し、延伸方向の値を示した。単

位はKg/cm<sup>2</sup>。

(2) 65℃収縮率：延伸フィルムを65℃のシリコーンオイル中に5分間浸漬し、次式により算出した。熱収縮率(%) = (L-L<sub>1</sub>) / L × 100、L：収縮前の長さ、L<sub>1</sub>：収縮後の長さ。

(3) 自然収縮率：80℃で測定した収縮率が40%の延伸フィルムを35℃で5日間放置し、次式により算出した。自然収縮率(%) = (L<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>) / L<sub>2</sub> × 100、L<sub>2</sub>：放置前の長さ、L<sub>3</sub>：放置後の長さ。自然収縮率が小さいほど、自然収縮性は優れる。

#### 【0045】

(4) パンクチャーバルブ強度：JIS P-8134に準拠、単位はKg·cm

(5) 温水融着性：延伸フィルムを直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、70℃温水中に3本俵積みで5分間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。判定基準は◎は全く融着していない、○は僅かに融着しているがすぐ離れる、×は融着してすぐには離れない。

(6) Haze：延伸前のシート表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D 1003に準拠して測定した。

#### 【0046】

【表1】

表1				
	スチレン含量 (重量%)	アクリジン/アクリレイン (重量比)	ブロック率 (重量%)	ブロックスチレンのピーアク 分子量
A-1	80	100/0	52	①12000 ②70000
A-2	75	50/50	45	①9000 ②42000
A-3	71	30/70	32	①9000 ②50000
A-4	62	100/0	8	①9000 ②29000
A-5	93	50/50	86	①13000 ②170000

【0047】

2002-123510

【表2】

表2 ステレン含量 (重量%)	
B-1	79
B-2	88
B-3	100

- B-1、2:ステレン-アクリル酸-ブチル共重合体
- B-3:A&Mポリスチレン685(エー・アンド・エム スチレン株式会社製)

【0048】

【表3】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
ブロック共重合体(I)	A-1	A-2	A-3	A-3	A-2	A-4	A-5
の種類と量(重量%)	100	100	80	75	90	100	100
スチレーン-アクリル酸n-ブチル	-	-	B-1	B-2	B-3	-	-
共重合体の種類と量 (重量%)			20	25	10		
引張弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	16800	15200	17100	17600	16900	8600	20800
パンクチャーブル性 (Kg·cm)	11	18	9	8	10	20以上	2以下
Haze(%)	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.3	0.3
65°C収縮率(%)	24	31	27	23	19	38	4
自然収縮率(%)	0.13	0.08	0.11	0.14	0.22	1.4	6.2
温水融着性	○	○	○	◎	◎	×	◎

【0049】

## 【発明の効果】

本発明の熱収縮性フィルムは透明で剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び耐衝撃性に優れることから、フィルムの薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性を同時に達成でき、飲料容器包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適に

2002-123510

利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 飲料容器包装やキャップシール等に好適で、低温収縮性、自然収縮性、剛性等に優れ、薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性に優れた熱収縮性フィルムを提供すること。

【解決手段】 (I) ビニル芳香族炭化水素と共にジエンとの重量比が 65／35～85／25 のブロック共重合体で、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックのブロック率及び分子量が特定範囲にあるブロック共重合体からなる熱収縮性フィルム。

【選択図】 なし

2002-123510

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-123510
受付番号	50200606217
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	平成14年 4月26日
	0095

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 4月25日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成株式会社